Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen.

Ludwig Hess

Über Vanadinsäureester und einige andere organische Vanadinverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt im April 1913

von

Ludwig Hess

aus München.

München 1913.

Druck von H. Kutzner, Rumfordstraße 32a.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0050

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Wilhelm Prandtl, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise unterstützte, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

I. Allgemeiner Teil 10

Orthovanadinsäureester 11

Pyrovanadinsäureester 12

Meta-(Tri-)vanadinsäureester 12

Hexavanadinsäureester 13

Verhalten der alkoholischen Vanadinsäureesterlösungen beim Erhitzen 14

Chlororthovanadinsäureester 23

II. Spezieller Teil 26

Orthovanadinsäureäthylester 26

Orthovanadinsäurepropylester 29

Orthovanadinsäure-n-butylester 31

Orthovanadinsäure-iso-butylester 31

Orthovanadinsäure-tertiär-butylester 32

Orthovanadinsäure-iso-amylester 33

Orthovanadinsäure-tertiär-amylester 34

Versuch zur Darstellung eines Pyrovanadinsäureäthylesters . 36

Trivanadinsäureäthylester 37

Trivanadinsäurepropylester 39

Trivanadinsäure-iso-amylester 40

Chlororthovanadinsäurediäthylester 41

Dichlororthovanadinsäureäthylester 43

Vanadinpentoxyd und Methylalkohol 44

Vanadinpentoxyd und Benzylalkohol 44

Vanadinpentoxyd und Glycerin 44

Anilinhexavanadat 45

Ätheradditionsprodukt von $VOCl_2$ 46

Einleitung.

Im Jahre 1803 hat Andres del Rio in einem braunen Bleierze von Zimapan in Mexiko ein neues Element aufgefunden, das er wegen der roten Farbe seines Oxydes Erythronium benannte. Durch Alexander von Humboldt kam jenes Erz nach Paris und wurde dort von Collet Descostils untersucht. Letzterer erklärte, das Erythronium del Rios sei identisch mit Chrom, obgleich er zugab, dass die Reaktionen des Erythroniums einige Abweichungen von denen des Chroms zeigten. Del Rio fügte sich diesen Anschauungen und bezeichnete später selbst das braune Bleierz von Zimapan als basisch chromsaures Blei.

Nach der Entdeckung des Vanadins durch Sefström, wies Wöhler darauf hin, dass das Erythronium das gleiche Element wie Vanadin sei. Der Irrtum Collet Descostils ist zwar kein gutes Zeichen für die Beobachtungsgabe dieses französischen Chemikers, lässt sich aber vielleicht damit entschuldigen, dass das Vanadin grosse Ähnlichkeit mit dem Chrom zeigt, sodass sogar Berzelius verleitet wurde, der Vanadinsäure eine der Chromsäure analoge Formel zuzuschreiben. Wir wissen heute aus den Untersuchungen von Rammelsberg und vor allem von Roscoe, dass das Vanadin ein Element der V. Gruppe des periodischen Systems ist, das erste Homologe des Phosphors in der dritten Periode. Die Ähnlichkeit zwischen Phospor und Vanadin macht sich aber nur in solchen Verbindungen bemerkbar, in denen die beiden Elemente V wertig auftreten. In seinen niederen Oxydationsstufen gleicht das Vanadin vor allem dem zwei- und dreiwertigen Chrom, doch zeigt auch das fünfwertige Vanadin mit dem sechswertigen Chrom noch gewisse Analogien.

Man kann sagen, die Vanadinsäure nimmt eine vermittelnde Stellung zwischen der Phosphorsäure und der Chromsäure ein; in ihrem äusseren Formelbilde gleichen die Vanadate den Phosphaten, in ihrem chemischen Verhalten erinnern sie an die Chromate.

Von seinen oxydierenden Wirkungen abgesehen, zeigt das Vanadinpentoxyd einen ganz anderen chemischen Charakter als das Phosphorpentoxyd. Während dieses sich mit Wasser äusserst lebhaft verbindet und mehrere wohldefinierte Hydrate bezw. Säuren bildet, ist das Vanadin-

pentoxyd in Wasser nur sehr wenig löslich und zeigt keine Neigung zur Bildung bestimmter Hydrate. Durch Ansäuern von Alkalivanadatlösung z. B. mit Salpetersäure erhält man gequollene Vanadinsäurehydrate mit unbestimmtem Wassergehalt, die leicht in wasserfreies Vanadinpentoxyd übergehen. Auch die Salze, die sich von den beiden Pentoxyden ableiten, zeigen bei aller Ähnlichkeit der äusseren Form tiefgreifende Unterschiede im chemischen Verhalten vor allem gegenüber Wasser und Wasserstoffionen.

Von dem Phosphorpentoxyd leiten sich ab:

Drei Reihen von Orthophosphaten: $Me^{I}_3PO_4$; $Me^{I}_2HPO_4$ und MeH_2PO_4; von denen die beiden ersteren Hydrolyse erleiden unter Bildung von MeH_2PO_4.

Zwei Reihen von Pyrophosphaten: $Me^{I}_4P_2O_7$ und $Me^{I}_2H_2P_2O_7$, welche durch Hydrolyse in saure Orthophosphate übergehen.

Metaphosphate: $MePO_3$ in zahlreichen Isomeren; sie liefern bei der Hydrolyse primäre Orthophosphate.

Polyphosphate, die noch nicht näher untersucht sind.

Von dem Vanadinpentoxyd leiten sich ab:

Eine Reihe von Orthovanadaten $Me^{I}_3VO_4$, welche durch Wasser bzw. H Ionen in Pyro-, Meta- und Hexa-Vanadate übergeführt werden.

Eine Reihe von Pyrovanadaten $Me^{I}_4V_2O_7$, welche durch Wasser bezw. H Ionen in Meta- und Hexavanadate übergeführt werden.

Eine Reihe von Metavanadaten $(MeVO_3)_3$ bezw. $Me^{I}_3V_3O_9$, welche durch H Ionen in Hexavanadate übergehen.

Hexavanadate $Me^{I}_4V_6O_{17}$, $Me^{I}_3HV_6O_{17}$ et cet., welche unter Abscheidung von Vanadinpentoxyd hydrolysiert werden.

Unter der Einwirkung von Wasser bezw. H Ionen gehen also alle Phosphate schliesslich in Orthophosphate (oder Monophosphate) über, die Orthovanadate umgekehrt in Polyvanadate oder mit anderen Worten, die Polyphosphate[1]) erleiden Hydrolyse zu Monophosphaten, die Monovanadate Kondensation zu Polyvanadaten. Der Übergang der Metavanadate in

[1]) Worunter hier Pyro-, Meta- und eigentliche Polyphosphate verstanden werden.

Hexavanadate ist ganz analog dem Übergange des neutralen Chromates in Dichromat, die Abscheidung von Vanadinpentoxyd aus saurer Vanadatlösung der Bildung von Chromtrioxyd aus angesäuerter Chromatlösung.

Diese eben entwickelte Anschauung über die Vanadate und ihr Verhalten gegen Wasser und Säuren gründet sich auf die Untersuchungen von P. Düllberg[1]); sie wurde bestätigt durch die Untersuchungen W. Prandtls über Heteropolysäuren, welche Vanadinsäure enthalten[2]) und auch die Ergebnisse der nachfolgenden Arbeit über Vanadinsäureester stehen damit im vollkommenen Einklange.

[1]) Ztschr. physikal. Chem. **45** (1903) 129.
[2]) Ztschr. für anorgan. Chem. **73** (1911) 223; **79** (1913) 97.

I. Allgemeiner Teil.

Über Vanadinsäureester liegt bisher nur eine einzige Untersuchung aus dem Jahre 1887 vor. John A. Hall[1]) hat durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Silberorthovanadat den Äthyl-, Propyl-, Butyl und Amylester der Orthovanadinsäure dargestellt, jedoch anscheinend nur in sehr geringen Mengen. Ester der Pyrovanadinsäure konnte er nicht in reinem Zustande erhalten, Meta- und Hexavanadinsäureester hat er überhaupt nicht beobachtet.

Bei Versuchen, Verbindungen der Vanadinsäure mit Borsäure darzustellen, hat W. Prandtl[2]) vor etwa 9 Jahren Vanadinpentoxyd mit Bortrioxyd zusammengeschmolzen und aus dem gepulverten Reaktionsprodukt die freie Borsäure mittels Alkoholdämpfen abgetrieben; hiebei zeigte sich, dass sich die Borsäure fast vollständig verjagen lässt und dass man schliesslich eine alkoholische Vanadinsäureäthylesterlösung erhält, welche in der Hitze farblos, bei Zimmertemperatur aber rotgelb gefärbt ist, und aus der sich beim Verdunsten ein fester Ester in hellen Flocken ausschied, der nach seiner Bildung und Zusammensetzung jetzt als saurer Ester der Hexavanadinsäure: $(C_2H_5)_3HV_6O_{17} \cdot 4H_2O$ anzusprechen ist.

Da schon Berzelius angibt, dass sich das Vanadinpentoxyd in Alkohol nicht löse, und ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Angabe bei der Schwerlöslichkeit der Vanadinsäure in Wasser wohl kaum in Frage kam, so lag es damals nahe, die Bildung jener alkoholischen Vanadinsäureesterlösung auf eine esterifizierende Wirkung der Borsäure oder ihres Esters zurückzuführen. Dieses ist jedoch nicht der Fall.

Ich fand, dass fein gepulvertes Vanadinpentoxyd sich bei andauerndem Kochen in zahlreichen Alkoholen mehr oder minder beträchtlich auflöst, und dass man aus diesen in der Hitze farblosen, bei Zimmertemperatur aber rotgelben Lösungen durch fraktionierte Destillation im Vakuum oder durch Konzentration und Abkühlen Ester der Ortho-, Meta- und Hexavanadinsäure erhalten kann.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 51. (1887) 751—755.

[2]) Vergl. Gmelin-Kraut: Handbuch der anorgan. Chem. VII. Aufl. III. Bd. S. 86 u. 91.

Die Darstellung, die Untersuchung und die Eigenschaften der einzelnen Vanadinsäureestern werden im speziellen Teile (s. S. 26) ausführlich beschrieben. Hier sollen nach einer Übersicht über die im reinen Zustande isolierten Verbindungen und ihrer wichtigsten physikalisch-chemischen Konstanten nur das allgemeine Verhalten der Vanadinsäureester und ihre Beziehungen zu einander besprochen werden.

Orthovanadinsäureester.

Ester	Aggregatszustand	Dichte bei 15° C	Siedepunkt ° C	Siedepunkt mm Hg	
Äthylester $(C_2H_5)_3VO_4$	hellgelbe Flüssigk.	1,167	108°	26 mm	Bei gewöhnlichem Drucke sind die Ester nicht unzersetzt destillierbar.
n. Propylester $(C_3H_7)_3VO_4$	„ „	1,088	143°	24 mm	
Butylester $(C_4H_9)_3VO_4$ normal	„ „	—	175°	22 mm	
Butylester $(C_4H_9)_3VO_4$ iso	„ „	1,033	153,5°	19,5 mm	
Butylester $(C_4H_9)_3VO_4$ tertiär	farblose Krystalle Schmp. 45—47°	—	132°	32 mm	
Amylester $(C_5H_{11})_3VO_4$ iso	hellgelbe Krystalle Schm. c. 70°		185-187°	18 mm	
Amylester $(C_5H_{11})_3VO_4$ tertiär	farblose Flüssigk.	0,993	161°	19 mm	

Die Bildung des Orthovanadinsäuremethylesters (s. S. 44) $(CH_3)_3VO_4$ konnte zwar beobachtet werden, es gelang jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht, ihn zu isolieren. Auch Hall konnte ihn nicht erhalten.

In organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzol, Toluol etc. etc. sind die Orthovanadinsäureester klar löslich; einige von ihnen verändern sich am Licht, durch Wasser werden sie alle zersetzt. Bei der Einwirkung von wenig Wasser, das man in Form von Wasser haltigem Alkohol zusetzt, liefern sie hellgelbe Niederschläge von Metavanadinsäureestern, mit etwas mehr Wasser Hexavanadinsäureester und endlich auf Zusatz von reinem Wasser scheidet sich Vanadinsäure ab, welche sich beim Kochen im Überschuss des Wassers je nach der Konzentration mit rotgelber bis tiefroter Farbe in kolloidaler Form auflöst.

Es fällt auf, dass ein Teil der Orthovanadinsäureester gelb gefärbt ist, während ein anderer (der tertiär Butyl- und der tertiär Amylester) ganz farblos ist. Letztere sind gegen Wasser viel beständiger als die anderen, sie werden durch dasselbe viel langsamer und erst bei längerer Einwirkung

gelb gefärbt. Es ist deshalb anzunehmen, dass in ganz reinem Zustande alle Orthovanadinsäureester ebenso wie die Orthovanadate farblos sind. Die gelb gefärbten Orthovanadinsäureester verdanken ihre Farbe einem geringen Gehalte an Hexavanadinsäureestern, der durch unvermeidliche Spuren von Wasser erzeugt wird, z. B.

$$6\,(C_2H_5)_3VO_4 + 7\,H_2O = (C_2H_5)_4V_6O_{17} + 14\,C_2H_5OH$$

und der sich auch durch wiederholte Destillation nicht entfernen lässt. Da nun die tertiären Ester einer derartigen Zersetzung bedeutend schwerer unterliegen, so ist es klar, dass sie viel leichter im absolut reinen also farblosen Zustande erhalten werden.

Das Molekulargewicht der Orthovanadinsäureester wurde bestimmt durch die Beobachtung des Gefrierpunktes ihrer Lösungen in Benzol und der einfachen Formel entsprechend gefunden.

Pyrovanadinsäureester

konnten nicht beobachtet werden; auch dann nicht, als nach dem Verfahren von Hall Silberpyrovanadat in Äther suspendiert der Einwirkung von Äthylbromid unterworfen wurde. Man erhielt hiebei Orthovanadinsäureäthylester (s. S. 36). Es ist auch Hall nicht gelungen, eine Verbindung darzustellen, die einiger Wahrscheinlichkeit nach als Pyrovanadinsäureester bezeichnet werden könnte.

Metavanadinsäureester (Trivanadinsäureester)

entstehen, wie schon erwähnt, durch Einwirkung kleiner Mengen Wassers auf Orthovanadinsäureester:

$$3\,(C_2H_5)_3VO_4 + 3\,H_2O = (C_2H_5)_3V_3O_9 + 6\,C_2H_5OH$$

Sie werden auch erhalten, wenn man die durch Kochen von Vanadinpentoxyd bereitete alkoholischen Lösungen durch Eindampfen konzentriert und dann abkühlt.

Es wurde dargestellt:

Äthylester $(C_2H_5)_3V_3O_9$
n. Propylester $(C_3H_7)_3V_3O_9$
Isoamylester $(C_5H_{11})_3V_3O_9$

} hellgelbe Pulver, welche sich rasch zersetzen und beim Erhitzen ohne zu schmelzen in niedere Vanadinoxyde übergehen.

Die Molekulargewichte der Metavanadinsäureester wurden nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Hilfe von Phenol bestimmt und im Einklange mit den angegebenen Formeln gefunden. Da Düllberg aus Leitfähigkeitsbestimmungen und kryoskopischen Beobachtungen auch für die Alkalivanadate die allgemeine Formel $R_3V_3O_9$ festgestellt hat, dürfte

die Bezeichnung Metavanadat nicht mehr ganz zutreffend sein, und es wäre daher angebracht, dieselben künftighin als Trivanadate zu bezeichnen (eine Verwechslung mit den alten Trivanadaten, die jetzt saure Hexavanadate genannt werden müssen, ist wohl nicht mehr zu befürchten). Dieser Name lässt die Beziehung der Metavanadate zu den Hexavanadaten erkennen, welch letztere sonst folgerichtig als Dimetavanadate bezeichnet werden müssten.

Die Trivanadinsäureester sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und lassen sich infolgedessen nur schwierig ganz rein darstellen. Ausserdem unterliegen sie schon in kürzester Zeit einer Selbstoxydation, sodass sie selbst im zugeschmolzenen Glase und in indifferenten Gasen Zersetzung erleiden. Sie gehen mit Wasser über in Hexavanadinsäureester und weiterhin in Vanadinsäure und Alkohol nach der Gleichung:

$$2\ (C_2H_5)_3V_3O_9 + H_2O = (C_2H_5)_4V_6O_{17} + 2\ C_2H_5OH$$

Bei der Selbstoxydation entstehen Aldehyde und niedere Vanadinoxyde. Es ist anzunehmen, dass die Trivanadinsäureester ebenso wie die Trivanadate farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sind und dass sie ihre gelbe Farbe nur einem unvermeidlichen Gehalte an Hexavanadinsäureestern verdanken.

Hexavanadinsäureester

lassen sich nicht im reinen Zustande darstellen; sie sind Produkte der Einwirkung von Wasser auf Ortho- und Trivanadinsäureester. Diese Reaktion lässt sich aber nicht auf einem bestimmten Punkte festhalten. Man erhält feste Gemische von Tri- und Hexavanadinsäureestern mit kolloidaler Vanadinsäure, die sich nicht trennen lassen und überdies rasch Zersetzung erleiden unter Bildung von niederen Vanadinoxyden und Oxydationsprodukten des Alkohols; die Existenz der Hexavanadinsäureester wird aber bewiesen durch die gelbrote Farbe ihrer alkoholischen Lösungen, welche die gleiche ist, wie die der Alkalihexavanadatlösungen und durch das Verhalten dieser Lösungen beim Erwärmen.

Die genetischen Beziehungen der Ester der verschiedenen Vanadinsäuren untereinander machen es verständlich, dass beim Kochen von Vanadinpentoxyd mit einem Alkohol stets Lösungen erhalten werden, die den Ortho-, Tri- und Hexavanadinsäureester des angewendeten Alkohols gleichzeitig enthalten; z. B

$$3\ V_2O_5 + 18\ C_2H_5OH \rightleftharpoons 6\ (C_2H_5)_3VO_4 + 9\ H_2O$$
$$\rightleftharpoons 2\ (C_2H_5)_3V_3O_9 + 12\ C_2H_5OH + 3\ H_2O$$
$$\rightleftharpoons (C_2H_5)_4V_6O_{17} + 14\ C_2H_5OH + H_2O.$$

Wenn es gelingen würde, das bei der Reaktion entstehende Wasser vollkommen zu beseitigen, ohne die übrigen Teilnehmer der Reaktion zu

verändern, so müsste man schliesslich zu reinem Orthovanadinsäureester allein gelangen. Die Entfernung des Wassers ist am leichtesten möglich bei den Alkoholen, deren Siedepunkt höher als der des Wassers liegt; aber mit steigender Temperatur macht sich die oxydierende Wirkung des Vanadinpentoxydes unangenehm bemerkbar.

Verhalten der alkoholischen Vanadinsäureesterlösungen beim Erhitzen.

Wohl die bemerkenswerteste Eigenschaft aller Vanadinsäureester ist die Eigentümlichkeit, dass ihre alkoholischen Lösungen, die man durch längeres Kochen von Vanadinpentoxyd mit den betreffenden Alkoholen erhält, bei Zimmertemperatur schön rotgelb gefärbt sind, etwa wie eine Kaliumdichromatlösung, beim Erwärmen aber immer heller werden, bis sie schliesslich farblos sind. Beim Abkühlen geht der Farbenwechsel in umgekehrter Richtung vor sich. Die Entfärbung und Rotgelbfärbung bei abwechselndem Erhitzen und Abkühlen lässt sich an ein und derselben Lösung beliebig oft beobachten.

Diese auffallende Erscheinung wurde an dem am leichtesten zugänglichen Äthylester bezw. dessen äthylalkoholischer Lösung eingehend untersucht und dafür auch eine befriedigende Erklärung gefunden.

Von vorneherein war anzunehmen, dass der Farbenwechsel durch den Übergang von rotgelben Hexavanadinsäureestern in farblose Tri- oder Orthoester[1]) bedingt wird, und es war nur die Frage zu beantworten, wodurch dieser Übergang herbeigeführt wird, ob durch die Temperatursteigerung an sich oder durch eine andere Ursache. In den gefärbten Lösungen muss ein Gleichgewichtszustand zwischen Tri- und Hexavanadinsäureestern bestehen, denn die Reaktion:

$$\underset{\text{rotgelb}}{(C_2H_5)_4V_6O_{17}} + 2\ C_2H_5OH \rightleftharpoons 2\ \underset{\text{farblos}}{(C_2H_5)_3V_3O_9} + H_2O$$

ist umkehrbar. Die gefärbte Lösung kann nur dann farblos werden, wenn das bei der Trivanadatbildung freiwerdende Wasser beseitigt wird. Es wird durch den überschüssigen Alkohol gebunden und zwar mit steigender Temperatur immer vollständiger, deshalb tritt beim Erwärmen Entfärbung ein.

Wenn dieser Gedankengang richtig ist, dann muss die Umwandlungstemperatur von Gelbrot in Farblos abhängig sein von der Konzentration

---

[1]) Ob sich Tri- oder Orthovanadinsäureester bildet, konnte experimentell nicht entschieden werden; wahrscheinlich ist, dass die farblose Lösung zunächst hauptsächlich Trivanadinsäureester enthält, der mit steigender Temperatur und Alkoholkonzentration immer mehr in Orthovanadinsäureester übergeht.

des vorhandenen Wassers. Durch Wasserzusatz muss der Umwandlungspunkt nach oben verschoben werden, durch Zusatz von absolutem Alkohol aber nach unten; die Entfärbung muss schon bei gewöhnlicher Temperatur eintreten, wenn das Wasser auf eine andere Weise, etwa durch entwässertes Kupfersulfat dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Diese Erwartungen wurden durch den Versuch vollauf bestätigt.

Die durch mehrstündiges Kochen von feingepulvertem Vanadinpentoxyd mit absolutem Äthylalkohol erhaltene Esterlösung ist bei Zimmertemperatur tief gelbrot gefärbt und enthält in 100 ccm der Lösung etwa 1,5 g V_2O_5. Beim Erwärmen wird ihre Farbe allmählich heller bis zwischen 60 und 70° C Entfärbung eintritt. (Die Reaktion, welche die Entfärbung bedingt, verläuft ziemlich langsam; es dauert einige Zeit, bis sich bei bestimmter Temperatur das Gleichgewicht einstellt.) Verdünnt man die Esterlösung vor dem Erwärmen mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohol, so tritt die Entfärbung schon zwischen 50—60° C ein, versetzt man sie dagegen mit einigen Tropfen Wasser, so tritt die Entfärbung erst über 70° C ein. Hat man zuviel Wasser zugesetzt, sodass die Entfärbungstemperatur über dem Siedepunkt der Lösung liegt, so kann man die Entfärbung nur beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr beobachten.

Die gelbrote Methylesterlösung, die man durch Kochen von Methylalkohol mit Vanadinpentoxyd erhält (s. S. 44) wird beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke nicht farblos, wohl aber im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur, die etwas über dem Siedepunkt des Methylalkohols (66° C) liegt.

Hat man zu einer alkoholischen Esterlösung mehr Wasser hinzugefügt als der vorhandene Alkohol zu binden vermag, so lässt sich auch bei bedeutend gesteigerter Temperatur keine Entfärbung mehr beobachten.

Der Alkohol wirkt nur bei Temperatursteigerung merklich wasserentziehend: füllt man in einen Glaszylinder 50 ccm Äthylesterlösung und in einen zweiten gleichen Zylinder ein Gemisch von 50 ccm Esterlösung und 50 ccm absolutem Alkohol, so zeigen die beiden Lösungen im Colorimeter bei gewöhnlicher Temperatur die gleiche Farbenintensität, bei 50° ist aber die mit Alkohol verdünnte Lösung bedeutend heller gefärbt als die unverdünnt gebliebene.

Lässt man die rotgelbe Äthylesterlösung unter öfterem Umschütteln mit entwässertem Kupfersulfat stehen, so wird sie allmählich hellgelb bis blassgelb; auf Zusatz eines Tropfen Wassers oder etwas wasserhaltigen Alkohols tritt wieder die ursprüngliche rotgelbe Farbe ein.

Mit der Farbe ändert sich beim Erwärmen auch das elektrische Leitvermögen der äthylalkoholischen Vanadinsäurelösungen in auffallender Weise. In dem Masse, als mit steigender Temperatur ihre Farbe verblasst, nimmt das spez. Leitvermögen ab. Erst wenn die Lösung

farblos geworden ist, wächst das Leitvermögen wieder in gewöhnlicher Weise mit der Temperatur.

Es wurde das spez. Leitvermögen von zwei Lösungen bestimmt, von denen die erste bei 18° C 1,549 g V_2O_5 in 100 ccm enthielt, die zweite 1,565 g V_2O_5.

Bestimmung der Widerstandskapazität des verwendeten Gefässes.

1) Mittels einer nKCl Lösung: Temperatur 18° C; gezogener Widerstand 5 ω; gemessene Strecke 265,8 mm; Widerstand: 1,810 ω; spez. Leitvermögen einer n KCl Lösung bei 18° C.: 0,0983; daher Widerstandskapazität des Gefässes: 0,178.

2) Kontrollbestimmung mittels einer $\frac{n}{10}$ KCl Lösung: Temp. 18° C; gezogener Widerstand: 15 ω; gemessene Strecke 506 mm; Widerstand 15,30 ω; spez. Leitvermögen einer $\frac{n}{10}$ KCl Lösung bei 18° C = 0,0112; daher Widerstandskapazität des Gefässes: 0,172.

Mittelwert aus beiden Bestimmungen: 0,175.

Leitfähigkeitsbestimmung der ersten Lösung.

Temp.	gezog. Widerstand	gemess. Strecke	Widerstand	spez. Leitvermögen
10°	2000 ω	434 mm	1 534 ω	11,4 · 10^{-5}
15°	2000 ω	454 mm	1 663 ω	10,5 · „
20°	2000 ω	465 mm	1 738 ω	10,1 · „
25°	2000 ω	538,3 mm	2 332 ω	7,5 · „
30°	2000 ω	639 mm	3 540 ω	4,95 · „
35°	2000 ω	730 mm	5 408 ω	3,24 · „
40°	2000 ω	797 mm	7 852 ω	2,23 · „
45°	5000 ω	682 mm	10 725 ω	1,63 · „
50°	5000 ω	717 mm	12 670 ω	1,38 · „
55°	5000 ω	722 mm	12 985 ω	1,35 · „
60°	5000 ω	720 mm	12 855 ω	1,36 · „
65°	5000 ω	708 mm	12 125 ω	1,44 · „
70°	5000 ω	700 mm	11 665 ω	1,50 · „
75°	5000 ω	690 mm	11 130 ω	1,57 · „

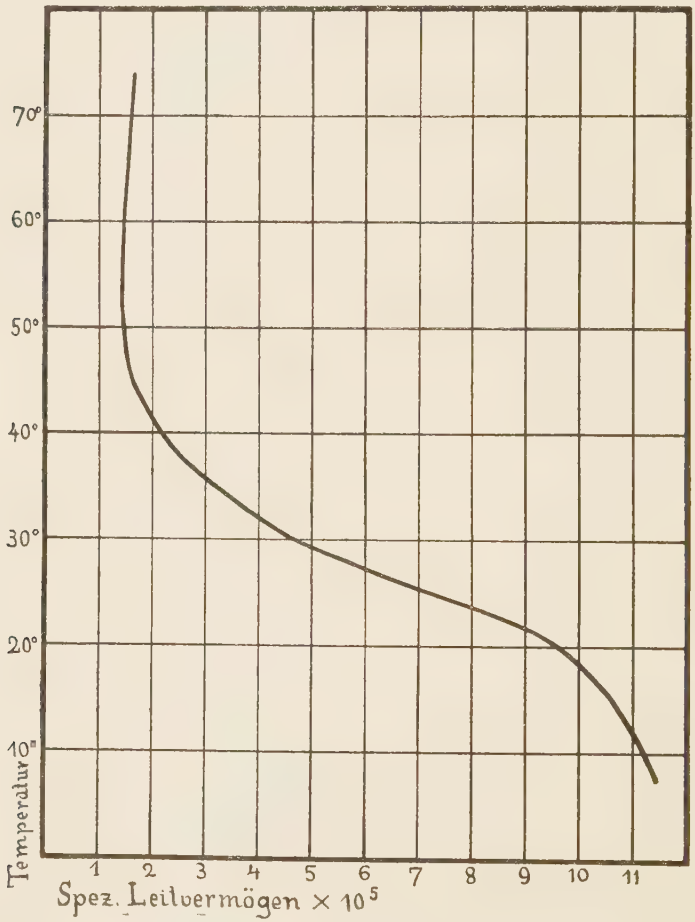
Leitfähigkeitsbestimmung der zweiten Lösung.

Temp.	gezog. Widerstand	gemessene Strecke	Widerstand	spez. Leitvermögen
16 °	2 000 ω	454 mm	1 663 ω	10,50 · 10^{-5}
20 °	2 000 ω	495 mm	1 960 ω	8,93 · „
25 °	2 000 ω	565 mm	2 598 ω	6,74 · „
30 °	2 000 ω	671 mm	4 080 ω	4,29 · „
40 °	2 000 ω	815 mm	8 810 ω	1,99 · „
45 °	5 000 ω	705 mm	11 950 ω	1,46 · „
50 °	5 000 ω	729 mm	13 450 ω	1,30 · „
55 °	5 000 ω	735 mm	13 870 ω	1,26 · „
60 °	5 000 ω	727 mm	13 315 ω	1,31 · „
65 °	5 000 ω	718 mm	12 730 ω	1,37 · „
70 °	5 000 ω	710 mm	12 240 ω	1,43 · „

Die Verminderung des spez. Leitvermögens mit steigender Temperatur ist nur dadurch zu erklären, dass beim Erwärmen eine den Strom leitende Verbindung in eine nicht bezw. schlecht leitende übergeht; es kann sich hier nur um den Übergang des neutralen oder eines sauren Hexavanadinsäureester, wie $(C_2H_5)_3HV_6O_{17}$, in Tri- oder Orthovanadinsäureester handeln. Reiner Orthovanadinsäureäthylester leitet den elektrischen Strom nicht messbar. Eine etwa 1%ige Lösung desselben in absolutem Alkohol, welche hellgelb gefärbt ist, hat eine zwar sehr geringe, aber immerhin grössere spez. Leitfähigkeit als reiner Alkohol selbst. Bei 18° C wurde ihr spez. Leitvermögen zu 2,4 · 10^{-6} [1]), das molare Leitvermögen (bezogen auf 1 Mol

[1]) Widerstandskapazität des Gefässes: 0,175; gezogener Widerstand 11 000 ω; gemessene Strecke 870 mm; Widerstand 73 612 ω.

Figur 1 stellt die Veränderung des spez. Leitvermögens der gesättigten äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung mit der Temperatur graphisch dar.



Figur 1.

V_2O_5) zu 0,1 bestimmt, während der Alkohol, welcher zur Herstellung der Lösung diente, unter den gleichen Bedingungen die spez. Leitfähigkeit $0{,}16 \cdot 10^{-6}$ [1]) zeigt.

Schliesslich wurde noch die Veränderung des Leitvermögens einer äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung bei steigenden Verdünnungen mit absolutem Alkohol, also mit steigender Alkoholkonzentration untersucht. Die ursprüngliche durch Kochen von V_2O_5 mit absolutem Alkohol bereitete Lösung von spezif. Gewichte 0,8034 bei 18° enthielt in 100 g 1,783 g V_2O_5 (oder in 100 ccm bei 18° C 1,4325 g V_2O_5).

Es wurde das Leitvermögen der ursprünglichen Lösung und von 6 Verdünnungen bei 20° und 30° C bestimmt. Die experimentellen Daten sind aus den folgenden Tabellen zu entnehmen.

Zusammensetzung der untersuchten Lösungen.

No.	Gewichtsteile		Volumteile [2]) bei 20°		bei 30°	
	urspr. Lsg.	abs. Alkoh.	urspr. Lsg.	Alkohol	urspr. Lsg.	Alkohol
1	100	0	124,7	0	126,1	0
2	100	20	124,7	25,3	126,1	25,5
3	100	40	124,7	50,6	126,1	51,0
4	100	60	124,7	75,9	126,1	76,5
5	100	100	124,7	126,3	126,1	127,7
6	100	150	124,7	189,4	126,1	191,5
7	100	200	124,7	252,6	126,1	255,4.

[1]) Widerstandskapazität des Gefässes 0,175, gezogener Widerstand 11 000 ω; gemessene Strecke 990 mm.

[2]) Berechnet mit der Annahme, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient der alkoholischen Lösung gleich dem des absolut. Alkohols 0,001101 ist.

Leitfähigkeitsbestimmung der ursprünglichen Lösung und ihrer Verdünnungen.

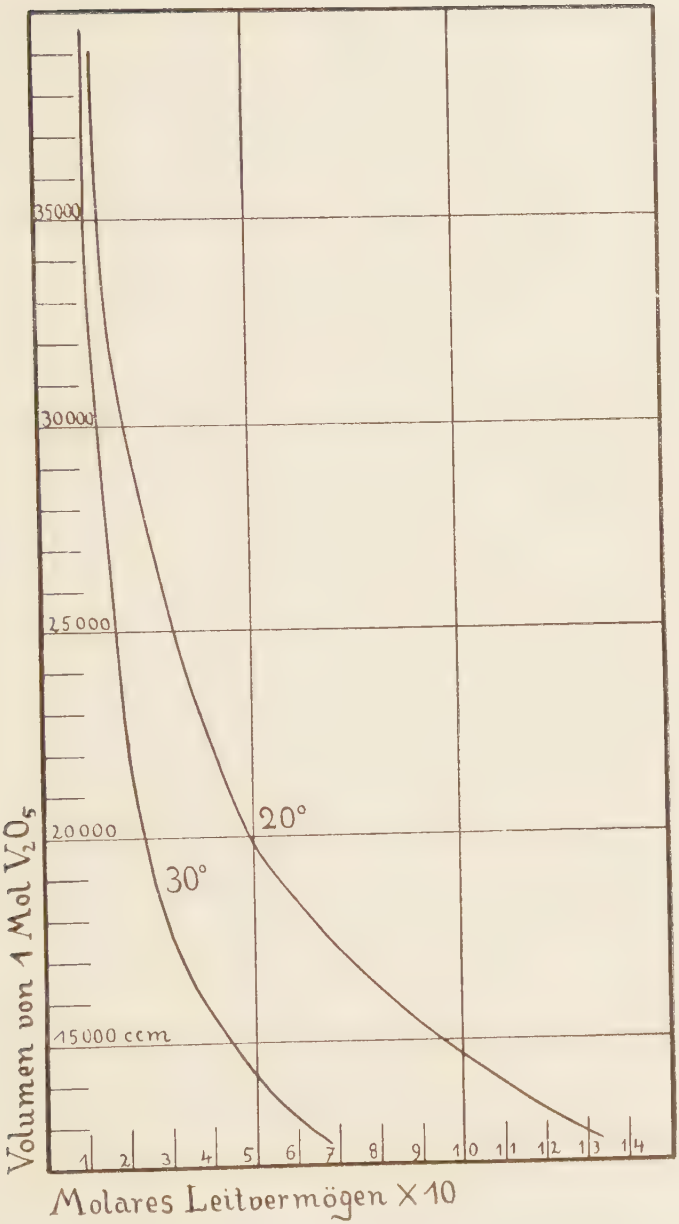
A. bei 20° C.

Widerstandskapazität d. G. 0,175.

No.	Volumen in ccm, welches 1 Mol = 182,1 g V_2O_5 enthält (bei 20° C)	gezogener Widerstand	gemessene Strecke	Widerstand	spez. Leitfähigkeit $\times 10^{-5}$	Molare Leitfähigkeit bezogen auf 1 Mol V_2O_5
1	12740	3000 ω	361 mm	1695 ω	10,30	1,31
2	15320	3000 ω	487 mm	2848 ω	6,14	0,94
3	17900	5000 ω	485 mm	4709 ω	3,72	0,66
4	20490	7000 ω	511 mm	7315 ω	2,39	0,49
5	25640	7000 ω	662 mm	13713 ω	1,28	0,33
6	32080	7000 ω	807 mm	29267 ω	0,60	0,19
7	38540	7000 ω	854 mm	40943 ω	0,43	0,16

B. bei 30° C.

	(bei 30° C)					
1	12880	5000 ω	419,8 mm	3618 ω	4,84	0,62
2	15480	7000 ω	489,0 mm	6699 ω	2,61	0,40
3	18090	11000 ω	501,5 mm	11066 ω	1,58	0,29
4	20690	11000 ω	592,3 mm	15972 ω	1,10	0,23
5	25920	11000 ω	632,5 mm	18931 ω	0,92	0,24
6	32440	11000 ω	797,0 mm	43186 ω	0,41	0,13
7	38960	11000 ω	815,5 mm	48620 ω	0,36	0,14


35000
30000
25000
20000
15000 ccm
20°
30°
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
Volumen von 1 Mol V_2O_5
Molares Leitvermögen × 10

Die Änderung der molaren Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung bezw. mit steigender Alkoholkonzentration wird durch die beiden Kurven der Figur 2 graphisch dargestellt für die Temperaturen 20 und 30° C. Es ist daraus zu entnehmen, dass der Alkohol die Umwandlung einer leitenden Verbindung in eine nichtleitende verursacht, und dass steigende Temperatur sie begünstigt. Die molare Leitfähigkeit der äthylalkoholischen Vanadinsäurelösung nähert sich mit steigender Verdünnung und steigenden Temperaturen immer mehr der einer Lösung von Orthovanadinsäureäthylester in absolutem Alkohol. Ob diese Lösung den Ester als solchen gelöst enthält oder in der Form von Trivanadinsäureäthylester oder in beiden Formen, lässt sich nicht entscheiden.

Es ist noch zu bemerken, dass die Umwandlung der leitenden Verbindung in eine nichtleitende Zeit erfordert, um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Beim Erwärmen einer Lösung auf 20° dauert es ungefähr 3 Stunden bis Gleichgewicht eingetreten ist und die Leitfähigkeit konstant geworden ist. Beim Erwärmen auf 60° ist dies schon nach ungefähr 15 Minuten erreicht.

Es frägt sich nun, ob ähnliche Erscheinungen, wie die an den Vanadinsäureestern beobachteten, auch bei den wässrigen Lösungen vanadinsaurer Salze auftreten. Berzelius unterscheidet zwischen einem weissen und einem gelben „metavanadinsauren Ammoniumoxyd" (jetzt Ammoniumtrivanadat $(NH_4)_3V_3O_9$); ersteres erhält man, wenn man V_2O_5 in heissem überschüssigem Ammoniak löst und die farblose Lösung krystallisieren lässt bezw. mit Ammoniumchlorid oder Alkohol fällt; letzteres, wenn man V_2O_5 bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Ammoniak digeriert und die gelbe Lösung verdunsten lässt oder mit Alkohol fällt. Ferner gibt er an, dass bei der Fällung einer farblosen NH_4VO_3 Lösung mit Baryumchlorid (oder umgekehrt) zuerst ein gelatinöser orangegelber Niederschlag von Baryummetavanadat ausfällt, welcher beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden, beim Erhitzen rasch weiss und krystallinisch wird.

Diese Erscheinungen sind jetzt dahin zu erklären, dass zuerst orangegelbes Hexavanadat bezw. ein Gemenge eines solchen mit Trivanadat entsteht, welches sich bei Gegenwart genügender Menge Basis bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch in reines farbloses Trivanadat umwandelt.

Es wurde nun folgendes beobachtet: wenn man eine Suspension von Vanadinpentoxyd in siedendem Wasser tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis man nach längerem Kochen eine eben farblose Lösung erhält, so färbt sich diese beim Abkühlen orangegelb wie eine Bichromatlösung; beim Erwärmen tritt wieder Entfärbung ein, allerdings langsamer als bei

den Esterlösungen. Man muss die gefärbte Natriumvanadatlösung längere Zeit im Sieden erhalten, bis sie wieder farblos ist.

Die Lösung, welche den Farbenwechsel zeigte, enthielt auf 1 Molekül V_2O_5 1,09 Moleküle Na_2O.

Auch diese Erscheinung lässt sich durch den Übergang von Hexavanadat in Trivanadat erklären:

$$\underset{\text{orangegelb.}}{Na_4V_6O_{17}} + 2\ NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{farblos.}}{2\ Na_3V_3O_9} + H_2O$$

Die Reaktion verläuft nur bei einem Überschuss von NaOH vollständig von links nach rechts; bei erhöhten Temperaturen ist der zur völligen Entfärbung nötige Überschuss kleiner als bei niedrigeren Temperaturen.

Das elektrische Leitvermögen der sich entfärbenden Natriumvanadatlösung zeigt mit steigenden Temperaturen keine Unregelmässigkeiten Es steigt proportional mit der Temperatur Die rührt jedenfalls daher, dass die Verringerung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Entfärbung im Verhältnis zu deren Zunahme mit steigender Temperatur eine viel zu geringfügige ist, als dass sie sich noch bemerkbar machen könnte.

Im Anschluss an die Beobachtungen über die Bildung und Darstellung von Vanadinsäureestern aus Vanadinpentoxyd und Alkoholen wurde auch versucht, Vanadinsäureester auf anderem Wege zu erhalten. Während Diäthylsulfat auf eine Suspension von Natriumorthovanadat in Benzol etc. nicht einwirkt, auch nicht bei 8tägigem Kochen am Rückflusskühler, reagiert Natriumäthylat mit einer Lösung von Vanadinoxytrichlorid ($VOCl_3$) in Benzol augenblicklich unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumchlorid. Aus dem Filtrat vom letzteren konnten jedoch keine chlorfreien Vanadinsäureester bisher erhalten werden, auch nicht bei Anwendung eines Überschusses von Natriumäthylat; dagegen wurden die Äthylester der Mono- und der Dichlororthovanadinsäure:

$$V(=O)(-Cl)(-O\ C_2H_5)(-O\ C_2H_5) \quad \text{und} \quad V(=O)(-Cl)(-Cl)(-O\ C_2H_5) \quad \text{erhalten.}$$

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich, welche zum Vergleiche auch die entsprechenden Angaben über den chlorfreien Ester und über Vanadinoxytrichlorid enthält. (Weiteres siehe im speziellen Teil.)

Verbindung	Dichte bei 15° C	Siedepunkt	bei mm Druck
Orthovanadinsäuretriäthylester, hellgelbe Flüssigkeit	1,167	118°	38 mm
Monochlororthovanadins.-diäthylest. dunkelrote Flüssigkeit	1,366	103°	33 mm
Dichlororthovanadins.-äthylester, dunkelrote Flüssigkeit	—	102°	49,5 mm
Vanadinoxytrichlorid, hellgelbe Flüss.	1,836 [1])	124,4°	723 mm

Wegen ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich die Vanadinsäureester vielleicht als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Verbindungen, in denen Vanadin unmittelbar am Kohlenstoff gebunden ist. Die darauf abzielenden Versuche, welche noch nicht abgeschlossen sind, haben bisher kein positives Ergebnis gehabt. Insbesondere ist vergeblich versucht worden, durch Einwirkung von Anilin auf Orthovanadinsäureester zu einer Vanadanilsäure zu gelangen, die der Arsanilsäure entspricht. Ebensowenig konnte, wie vorauszusehen war, bei direkter Verwendung von Anilinvanadaten ein Erfolg erzielt werden. Nur die Orthovanadinsäure ist der Arsensäure analog und ein günstiges Ergebnis scheint nur dann möglich zu sein, wenn man ein Derivat der Orthovanadinsäure als Ausgangsmaterial wählt. Aber die Neigung dieser Säure zu Kondensation und Komplexbildung im Verein mit ihrem grossen Oxydationsvermögen macht anscheinend die Existenz von Alkyl- bzw. Arylvanadinsäuren unmöglich.

Das Anilinvanadat $(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 2\ H_2O$ [2]) erhält man aus wässriger Lösung leicht durch Umsetzen von Natriumtrivanadat $Na_3V_3O_9$ mit Anilinchlorhydrat in schönen gelbbraunen Prismen (s. S. 45). Dieses Salz lässt sich nicht mit dem Anilinarsenat vergleichen und es ist daher auch nicht zu erwarten, dass es beim Erhitzen in eine Vanadanilsäure übergeht. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich das Anilinhexavanadat bei 80° beginnend vollständig unter Oxydation des Anilins auf Kosten der Vanadinsäure. Aus warmem Wasser lässt sich das Salz umkrystallisieren, beim Kochen zersetzt sich aber die wässrige Lösung.

Auch die Versuche, von einem Vanadinchlorid aus etwa mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion, der Fittig'schen Synthese oder mittels der Friedel-Crafts'schen Reaktion etc. zu einer Organovanadinverbindung

[1]) Nach Prandtl und Bleyer Zsch. f. anorg. Chem. 65 (1909) 152.

[2]) Von Ditte (Compt. rend. 105 [1887] 813) wurden die Anilinvanadate $(C_6H_5NH_3)_3HV_6O_{17} \cdot 2\ H_2O$; $(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 16\ H_2O$ und $(C_6H_5NH_3)_2V_3O_9 \cdot 1^1/_2\ H_2O$ dargestellt.

zu gelangen, waren bisher nicht von Erfolg begleitet. Als ein Nebenprodukt eines dieser Versuche (s. S. 46) wurde ein bisher unbekanntes Ätheradditionsprodukt des Vanadinoxydichlorid ($VOCl_2$) von der Zusammensetzung $VOCl_2 \cdot 2\ (C_2H_5)_2O \cdot 2\ H_2O$ in schönen an der Luft nicht beständigen Nadeln erhalten.

Die Orthovanadinsäureester eignen sich sehr gut zur Herstellung von elektrolytfreien kolloidalen Vanadinsäurelösungen. Versetzt man einen der Ester mit viel Wasser, so erhält man zunächst einen gequollenen roten Niederschlag, der vermutlich aus sauren Hexavanadinsäureestern besteht und beim Kochen mit Wasser unter weiterer Verseifung eine sehr beständige, intensiv gelbrote Lösung von kolloidaler Vanadinsäure gibt. Besonders geeignet für diesen Zweck ist der Orthovanadinsäuretertiärbutylester, weil dieser bei der Verseifung einen tertiären Alkohol gibt, welcher sich einerseits infolge seines niederen Siedepunktes aus der Lösung durch Kochen nahezu vollständig verjagen lässt, andererseits aber weniger leicht einer Oxydation durch die Vanadinsäure unterliegt.

II. Spezieller Teil.

Orthovanadinsäureäthylester. $(C_2H_5)_3VO_4$.

Zur Darstellung kocht man absoluten Äthylalkohol 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler mit feingepulvertem Vanadinpentoxyd, filtriert die heisse Lösung bei Ausschluss von Feuchtigkeit vom Ungelösten ab und konzentriert sie in einem Fraktionierkolben bei gewöhnlichem oder wenig vermindertem Drucke solange, bis das Destillat anfängt, sich durch verflüchtigten Vanadinsäureester gelb zu färben bezw. bis die Siedetemperatur zu steigen beginnt. Nun vermindert man den Druck möglichst stark und unterwirft die noch vorhandene Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im Vakuum. Der bei absolut konstanter Temperatur erhaltene Anteil wird hierauf einer abermaligen sorgfältigen Destillation unterworfen.

Die Siedepunkte des Orthovanadinsäureäthylesters bei verschiedenen Drucken sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Druck	Siedepunkt
16 mm	98,5° C
17 mm	99,5° C
26 mm	108,0° C
38 mm	118,0° C
80 mm	135,0° C
119 mm	146,0° C
145 mm	152,0° C

So dargestellt ist der Orthovanadinsäureäthylester eine hellgelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,167 bei 15° C. Bei Tageslicht färbt er sich allmählich, im Sonnenlicht rasch dunkel unter Entwicklung von Acetaldehyd. Er ist bei höherem Drucke nicht unzersetzt destillierbar; es hinterbleibt hiebei stets ein Rückstand von niederen Vanadinoxyden

und Kohle. Führt man aber die Destillation bei einem Drucke von weniger als 20 mm aus, so geht er ohne wesentliche Zersetzung über.

Analyse.

Vanadinbestimmung: Die Vanadinbestimmung geschah in der Weise, dass der Ester in einem verschlossenen Kölbchen abgewogen und hierauf durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und von schwefliger Säure zersetzt und reduziert wurde. Die blaue Lösung wurde sodann zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach der üblichen Methode (Oxydation mit Kaliumpermanganat, Reduktion mit schwefliger Säure und Austreiben derselben durch Einleiten von Kohlensäure) mit einer Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalte titriert.

Titer der verwendeten Kaliumpermanganatlösung:
1 ccm = 0,00802 g V_2O_5.

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
1,1288 g	62,4 ccm	44,34%
1,5469 g	85,0 ccm	44,07%
0,7823 g	43,5 ccm	44,60%
0,6304 g	35,5 ccm	45,16%

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,4336 g	0,5686 g	0,2966 g	35,76	7,65.

		$(C_2H_5)_3VO_4$ %	Gefunden			
$^1/_2\ V_2O_5$	91,00	45,03	44,34	44,07	44,60	45,16
6 C	72,00	35,62				35,76
15 H	15,10	7,48				7,65
$1^1/_2$ O	24,00	11,87				
$(C_2H_5)_3VO_4$	202,10	100,00				

Molekulargewichtsbestimmung: (Lösungsmittel Benzol)
Benzolmenge 23,55 g Estermenge 0,6495 g
Depression: 0,725°

	berechnet für $(C_2H_5)_3VO_4$:	Gefunden:
Molekulargewicht	202,10	190,02

In absolutem Alkohol, Benzol, Toluol u. s. w. löst sich der Ester klar auf, falls die betreffenden Lösungsmittel wasserfrei sind. Mit 96%igem Alkohol scheidet er ein gelbes Pulver ab, welches sich nach beistehender Analyse als ein Trivanadinsäureäthylester erwies:

Vanadinbestimmung: Abgew.: 0,1907 g; V_2O_5: 0,1346 g = 70,59% V_2O_5

Verbrennung:	Abgewogen:	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,1550 g	0,1087 g	0,0583 g	19,13;	4,21.

Berechnet für $(C_2H_5)_3V_3O_9$: 18,71% C; 3,93% H; 71,11% V_2O_5.

Beim Verweilen an feuchter Luft zersetzt sich der Ester teils unter Abscheidung dieses Produktes, teils unter Grünfärbung und Entwicklung von Acetaldehyd. Beim Vermischen mit Wasser erstarrt er zu einer Gallerte, welche beim Kochen mit mehr Wasser eine klare tiefrote Lösung gibt.

In flüssiger Luft erstarrt der Orthovanadinsäureäthylester zu einer fast weissen Masse, welche krystallinisch ist und beim Erwärmen wieder zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Versetzt man den reinen Ester mit Anilin, so erhält man eine tiefviolett gefärbte Lösung; setzt man dagegen Anilin zu einer Lösung des Esters in viel Alkohol, welcher etwas Wasser enthält, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen wieder löst, infolge seiner Zersetzlichkeit jedoch nicht näher indentificiert werden konnte.

Hält man den Ester längere Zeit auf einer Temperatur von 160 bis 170°, so scheiden sich beim Erkalten desselben grünschwarze Krystalle ab, welche äusserst beständig sind. Zugleich geht bei dieser Temperatur ein Destillat über, welches in der Hauptsache aus Acetaldehyd und Äther sowie aus etwas verflüchtigten unveränderten Ester besteht.

Dieses grünschwarze krystallinische Produkt wurde viermal dargestellt und hatte, wie die folgenden Analysen beweisen, stets die gleiche quantitative Zusammensetzung.

Analyse.

Vanadinbestimmung: Die Substanz wurde mit Soda verschmolzen, mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach dem üblichen Verfahren mit Kaliumpermanganat titriert.

Titer der verwendeten Kaliumpermanganatlösung:
1 ccm = 0,0044502 g V.

Bestimmung:	Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V
1) „	0,1551 g	11,05 ccm	31,71 %
2) „	0,1671 g	12,05 ccm	32,09 %
3) „	0,2201 g	15.75 ccm	31,85 %

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
1)	0,1572 g	0,1715 g	0,0884 g	29,75	6,29
2)	0,1687 g	0,1801 g	0,0963 g	29,12	6,39
3)	0,1629 g	0,1769 g	0,0898 g	29,62	6,17
4)	0,2365 g	0,2514 g	0,1318 g	28,99	6,23

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	Mittel:	Molekulares Verhältnis:	
% V	31,71;	32,09;	31,85;	—	31,88	1,00	(4)
% C	29,75;	29,12;	29,62;	28,99;	29,37	3,92	(16)
% H	6,29;	6,39;	6,17;	6,23;	6,27	9,95	(40)
% O					32,48	2,25	(13)
					100,00		

Molekulargewichtsbestimmung: Die Löslichkeit der Substanz in Benzol ist eine verhältnismässig geringe und es ist, da zudem das Molekulargewicht derselben ein sehr hohes ist, die Depression des Gefrierpunktes sehr klein. Die Verwendung anderer für die Molekulargewichtsbestimmungen sonst geeigneter Lösungsmittel war deshalb nicht möglich, weil diese entweder mit der Substanz reagierten oder für den Körper eine noch geringere Lösungsfähigkeit besassen.

Bestimmung	Benzolmenge	Substanz	Depression	Molekulargewicht
1)	„ 26,33 g	0,1624 g	0,045 °	698,9
2)	„ 24,78 g	0,1640 g	0,055 °	613,7
3)	„ 24,89 g	0,4173 g	0,1355 °	631,1

Die Benzollösung ist nicht andauernd beständig, sie beginnt sich nach etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden zu trüben.

Die Verbindung entspricht demnach der empirischen Formel $V_4C_{16}H_{40}O_{13}$, welcher das berechnete Molekulargewicht 645,1 zukommt. Näheres über die Natur derselben kann vorläufig nicht angegeben werden. Die Krystalle geben beim Zerreiben ein hellgrünes Pulver, sind in den meisten organischen Lösungsmitteln zwar nicht im hohen Grade aber immerhin löslich und lassen sich aus Äther und Benzol unverändert umkrystallisieren. In Wasser, verdünnten Säuren und Laugen sind sie bei gewöhnlicher Temperatur nahezu unlöslich; erst bei längerem Kochen geben sie an diese unter Blaugrünfärbung Vanadin ab; in Phenol lösen sie sich mit dunkelroter Farbe. Zum Auswaschen der Krystalle bedient man sich am besten des Alkohols oder des Äthers.

Die Verbindung enthält vier- und fünfwertiges Vanadin, welch letzteres leicht mittels Diphenylamin-Schwefelsäure wachgewiesen werden konnte. (V wertiges Vanadin reagiert mit Diphenylamin-Schwefelsäure; IV wertiges dagegen nicht.) Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden; beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt allmählich Zersetzung ein.

Orthovanadinsäurepropylester. $(C_3H_7)_3VO_4$

V_2O_5 löst sich in Propylalkohol mit roter Farbe. Die Lösung wird beim Erhitzen gleich den übrigen alkoholischen V_2O_5 Lösungen farblos; sie enthält durchschnittlich 2,5 g V_2O_5 in 100 g Lösung.

Die Gewinnung des Esters gestaltet sich analog der Darstellung des entsprechenden Äthylesters. Eine möglichst hochprozentige propylalkoholische V_2O_5 Lösung wird durch Eindampfen konzentriert und der hiebei entstehende Orthoester im Vakuum überdestilliert. Die Flüchtigkeit des V_2O_5 mit den Propylalkoholdämpfen ist bei gewöhnlichem Drucke be-

deutend grösser als die mit Äthylalkoholdämpfen. Es empfiehlt sich daher vom Anfange an den überschüssigen Propylalkohol unter stärker vermindertem Drucke abzudestillieren. Der Ester wird zur Reinigung ein zweitesmal fraktioniert. Verwendet man bei der Herstellung des Esters 15 g V_2O_5 sowie 210 g Propylalkohol und kocht 2 Stunden am Rückflusskühler, so beträgt die Ausbeute an Ester ca. 12 g.

Analyse:

Vanadinbestimmung: Der Ester wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure zersetzt und reduziert, die Lösung durch Eindampfen von den organischen Bestandteilen befreit, hierauf mit $KMnO_4$ oxydiert, mit SO_2 reduziert und schliesslich mit einer $KMnO_4$ Lösung von bestimmtem Gehalte titriert.

Titer der verwendeten Kaliumpermanganatlösung 1 ccm = 0,00802 g V_2O_5

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,4821 g	22,60 ccm	37,60 %

Verbrennung:	Abgew.	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,5394 g	0,8831 g	0,4008 g	44,65 %	8,31 %

		$(C_3H_7)_3VO_4$ %	Gefunden
½	V_2O_5	91,00	37,27	37,60
9	C	108,00	44,23	44,65
21	H	21,16	8,67	8,31
1½	O	24,00	9,83	9,44
$(C_3H_7)_3VO_4$		244,16	100,00	

Der Orthovanadinsäurepropylester stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, welche bei einem Drucke von 24 mm bei 143° C konstant siedet und bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 1,088 besitzt. In flüssiger Luft erstarrt er zu einer bernsteingelben glasigen Masse, welche von Sprüngen durchzogen ist. Der Ester wird zum Unterschiede von dem entsprechenden Äthylester durch Licht nicht beeinflusst; durch Wasser, verdünnte Säuren et cet. wird er leicht zersetzt; an der Luft erfolgt langsame Zersetzung unter Aldehyd-Bildung. Da die Löslichkeit des Vanadinpentoxydes in Propylalkohol namentlich in der Wärme eine grössere ist als die in Äthylalkohol, so ist natürlich auch die Ausbeute bei der Darstellung des Esters eine günstigere.

Orthovanadinsäure-n-butylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Die Lösung des Vanadinpentoxydes in normal Butylalkohol ist in der Kälte rot und in der Hitze farblos. Sie kann in ganz analoger Weise wie die übrigen Lösungen hergestellt werden, und man kann aus ihr ebenfalls in gleicher Weise, wie bei der Darstellung der anderen Ester, den entsprechenden Orthovanadinsäure-n-butylester isolieren.

Analyse:

Vanadinbestimmung: (ausgeführt nach der bereits erwähnten Methode) Titer der Kaliumpermanganatlösung 1 ccm 0,0079405 g V_2O_5

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,0668 g	2,65 ccm	31,50 %

Verbrennung: Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
0,2461 g	0,4544 g	0,2104 g	50,36 %	9,56 %

		$(C_4H_9)_3VO_4$ %	Gefunden:
½ V_2O_5	91,00	31,80	31,50
12 C	144,00	50,31	50,36
27 H	27,20	9,50	9,56.
1½ O	24,00	8,39	—
$(C_4H_9)_3VO_4$	286,20	100,00	

Der Ester stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, welche unter einem Drucke von 22 mm bei 175° C siedet. Sein Verhalten gegen Licht, Wasser et cet. schliesst sich vollkommen dem des Propylesters an.

Orthovanadinsäure-iso-butylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Vanadinpentoxyd löst sich in beträchtlichem Masse in Isobutyalkohol. Aus der Lösung lässt sich in ähnlicher Weise, wie bei den übrigen Orthoestern, ein Orthovanadinsäure-iso-butylester isolieren.

Analyse:

Vanadinbestimmung: Der Ester wurde im Einschlussrohr mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° verseift, das Zersetzungsprodukt sodann mit Kaliumpermanganat eingedampft, mit schwefliger Säure reduziert und schliesslich mit einer Lösung von Kaliumpermanganat von bestimmtem Gehalte titriert

Titer der Kaliumpermanganatlösung 1 ccm = 0,0079405 g V_2O_5

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,7921 g	31,5 ccm	31,58 %

Verbrennung: Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
0,3380 g	0,6233 g	0,2887 g	50,29 %	9,56 %

		$(C_4H_9)_3VO_4$ %	Gefunden:
$^1/_2$ V_2O_5	91,00	31,80	31,58 %
12 C	144,00	50,31	50,29 %
27 H	27,20	9,50	9,56 %
$1^1/_2$ O	24,00	8,39	—
$(C_4H_9)_3VO_4$	286,20	100,00	

Siedepunkt des Esters	149°	153,5°	163°
bei Druck von	16	19,5	29 mm Hg

Der Orthovanadinsäure-iso-butylester stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar, welche in flüssiger Luft zu einer schwefelgelben, von Sprüngen durchsetzten Masse erstarrt.

Durch Wasser wird er wie die übrigen Ester unter Abscheidung von Vanadinsäure verseift, welche sich beim Kochen mit mehr Wasser kolloidal löst. Mit 96 % igem Alkohol scheidet er ein hellgelbes Pulver ab, welches offenbar den entsprechenden Ester der Trivanadinsäure darstellt. Diese anfangs teilweise Verseifung schreitet jedoch innerhalb kurzer Zeit weiter, und man erhält sodann eine gallertartige Masse von Vanadinsäure. Es war aus diesem Grunde nicht möglich, das Pulver zu analysieren. Auch durch Anwendung von Äther-Alkohol-Gemischen oder von wasserhaltigem Äther etc. konnte kein analysierbares Produkt erhalten werden.

Orthovanadinsäure-tertiär-butylester $(C_4H_9)_3VO_4$.

Löst man Vanadinpentoxyd in tertiärem Butylalkohol, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, welche durchschnittlich in 100 g 5,34 g V_2O_5 enthält.

Da der Orthovanadinsäure-tertiär-butylester bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so unterwirft man die filtrierte Lösung in einem Anschützkolben der Vakuumdestillation. Durch eine zweite Vakuumdestillation wird der Ester gereinigt.

Derselbe stellt farblose Krystalle dar, welche bei einer Temperatur von 45—47 ° C zum Schmelzen kommen, während das geschmolzene Produkt unter einem Drucke von 32 mm bei 132 ° C (oder unter einem Drucke von 15 mm bei 117 ° C) siedet.

Die Krystalle zerfliessen an der Luft unter Gelbfärbung; sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aceton usw. Während der reine Ester mit Wasser nur langsam reagiert, scheidet seine äthylalkoholische Lösung mit demselben sofort voluminöse Vanadinsäure ab. Mit mehr Wasser geht diese sodann beim Kochen kolloidal in Lösung.

Analyse.

Vanadinbestimmung: Der Ester wurde im Einschlussrohr mit verdünnter Schwefelsäure bei 200 ° verseift und das Produkt sodann nach der üblichen Methode weiter behandelt.

Titer der verwendeten Kaliumpermanganatlösung 1 ccm = 0,007905 g V_2O_5

Abgewogen:	Verbrauch an $KMnO_4$	= % V_2O_5
0,2917 g	11,7 ccm	31,85 %

Verbrennung:	Abgewogen:	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,2054 g	0,3778 g	0,1751 g	50,17 %	9,54 %

	$(C_4H_9)_3VO_4$	%	Gefunden
½ V_2O_5	91,00	31,80	31,85 %
12 C	144,00	50,31	50,17 %
27 H	27,20	9,50	9,54 %
1½ O	24,00	8,39	—
$(C_4H_9)_3VO_4$	286,00	100,00	

Orthovanadinsäure-iso-amylester $(C_5H_{11})_3VO_4$.

Darstellung analog der des Propylesters. Da sich der Ester nur schwer von anhaftendem Amylalkohol trennen lässt, muss die Vakuumdestillation öfters wiederholt werden Doch ist auch dann noch eine geringe Verunreinigung durch Amylalkohol bezw. dessen Oxydationsprodukte nicht zu vermeiden, da bei der Destillation selbst bei sehr niederem Drucke eine geringe Zersetzung stattfindet Siedepunkt bei 18 mm Druck 185 – 187 ° C.

Der frischdestillierte, alkoholhaltige Ester ist eine hellgelbe Flüssigkeit, welche sich am Lichte allmählich dunkel färbt und aus welcher sich bei mehrtägigem Stehen in einem verschlossenen Gefässe und im Dunkeln der reine Ester in hellgelben Krystallen ausscheidet.

Die von der anhaftenden Flüssigkeit befreiten Krystalle schmelzen bei ungefähr 70° unter teilweiser Zersetzung. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist der Isoamylester weniger empfindlich als etwa der Äthylester. Beim Vermischen mit wasserhaltigem Äthylalkohol scheidet der flüssige Ester ein hellgelbes Pulver ab, welches vermutlich aus Trivanadinsäure-isoamylester besteht, das jedoch aus den gleichen Gründen, wie sie beim Isobutylester angegeben wurden, nicht im reinen Zustande isoliert werden konnte.

Analyse.

I. Des flüssigen Destillates.

Vanadinbestimmung. (Ausführung wie beim Isobutylester). Titer der Kaliumpermanganatlösung: 1 ccm = 0,00802 g V_2O_5.

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,8665 g	29,00 ccm	26,85 %

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,5094 g	1,0330 g	0,4852 g	55,31 %	10,65 %

II. Des festen gereinigten Esters:

Vanadinbestimmung. Titer der Kaliumpermanganatlösung wie oben.

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,6897 g	23,93 ccm	27,55 %

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,2315 g	0,4691 g	0,2140 g	55,26 %	10,34 %

		$(C_5H_{11})_3VO_4$	Gefunden	
		%	flüssiges Destillat	fester Ester
½ V_2O_5	91,00	27,72	26,85	27,55
15 C	180,00	54,84	55,31	55,26
33 H	33,25	10,13	10,65	10,34
1½ O	24,00	7,31	—	—
$(C_5H_{11})_3VO_4$	328,25	100,00		

Orthovanadinsäure-tertiär-amylester $(C_5H_{11})_3VO_4$.

Siedendes Amylenhydrat löst verhältnismässig grosse Mengen Vanadinpentoxyd auf; 100 g der bei Zimmertemperatur nur ganz schwach gelblich gefärbten Lösung enthalten 7–8 g V_2O_5. Die Lösung reagiert mit Wasser nur langsam; erst wässriger Alkohol scheidet daraus unter Rotfärbung einen orangeroten Niederschlag ab, der aber nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte.

Die schwach gelbe Farbe der Lösung von Vanadinpentoxyd in Amylenhydrat deutet schon darauf hin, dass sie das Vanadin hauptsächlich in Form von Orthovanadinsäureester gelöst enthält. Dementsprechend erhält man bei der fraktionierten Destillation im Vakuum den Ester auch in einer sehr guten Ausbeute.

Die Darstellung des Esters ist analog der der übrigen Ester.

Der Orthovanadinsäure-tertiär-amylester ist eine farblose Flüssigkeit von spez. Gewicht 0,993 bei 15° C. Er siedet unter einem Drucke von 19 mm bei 161° (oder bei 26 mm bei 165° C), und zeichnet sich gegenüber den Estern der primären Alkohole vor allem durch seine grössere Beständige keit gegen feuchte Luft und gegen Wasser aus; am Lichte erleidet er kein-Veränderung. Er ist gleich den übrigen Estern leichtlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Alkohol, Äther usw.

Erhitzt man den Ester für sich, so beginnt er sich bei circa 100° C allmählich hellgrün zu färben und kommt unter gewöhnlichem Drucke bei circa 206° zum Sieden, wobei weitere Zersetzung eintritt Die Bildung eines ähnlichen Reaktionsproduktes, wie beim Erhitzen des Orthovanadinsäureäthylesters entsteht, konnte hiebei nicht beobachtet werden.

Beim Abkühlen auf —15° wird der Ester nicht verändert, in flüssiger Luft erstarrt er zu einem farblosen klaren Glase, das von Rissen durchzogen ist. Mit metallischem Natrium reagiert er unter Dunkelfärbung.

Analyse.

Vanadinbestimmung: Der Ester wurde im Einschlussrohr mit verdünnter Schwefelsäure bei 200° verseift und sodann in analoger Weise, wie bei den übrigen Ester, gearbeitet.

Titer der Kaliumpermanganatlösung 1ccm = 0,0079405 g V_2O_5

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V_2O_5
0,7254 g	25,20 ccm	27,58%

Verbrennung:	Abgewog.	CO_2	H_2	% C	% H.
	0,4942 g	0,9905 g	0,4428 g	54,66%	10,03%

Molekulargewichtsbestimmung:

Benzolmenge:	Estermenge:	Depression:	Molekulargewicht:
23,057 g	0,8639 g	0,611°	312,70

	$(C_5H_{11})_3VO_4$ %	Gefunden
½ V_2O_5	91,00	27,72	27,58
15 C	180,00	54,84	54,66
33 H	33,25	10,13	10,03
1½ O	24,00	7,31	—
$(C_5H_{11})_3VO_4$	**328,25**	100,00	**Molekularg. 312,70.**

Versuch zur Darstellung eines Pyrovanadinsäureäthylesters nach Hall.

Das zur Gewinnung eines Pyrovanadinsäureäthylesters nach den Angaben von A. Hall (J. Chem. Soc. 51. 1887. 751) benötigte Silberpyrovanadat wurde in der Weise hergestellt, dass ein durch Zusammenschmelzen von reiner wasserfreier Soda mit der entsprechenden Menge reinen Vanadinpentoxydes erhaltenes Natriumpyrovanadat in Wasser gelöst wurde und aus der Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat Silberpyrovanadat gefällt wurde. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen wurde zur Kontrolle der Vanadingehalt des erhaltenen Präparates durch Titration mittels Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Er ergab: (gelöst in H_2SO_4)

(Titer der $KMnO_4$ Lösung: 1 ccm = 0,0079405 g V_2O_5)

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	=	% V_2O_5
0,3947 g	14,00 ccm	=	28,17 %

Berechnet für $Ag_4V_2O_7$ = 28,23 % V_2O_5
Gefunden = 28,17 %

Beim Erhitzen des verwendeten $Ag_4V_2O_7$ fand ein nennenswerter Gewichtsverlust nicht statt, sodass also das Präparat auch vollkommen wasserfrei war.

Nun wurden 65 g Silberpyrovanadat und 50 g C_2H_5Br mit 200 ccm wasserfreien Äther übergossen und das Gemenge am Rückflusskühler 24 Stunden erhitzt. Hiebei hatte der Äther schon nach wenigen Stunden eine gelbe Färbung angenommen, welche im Verlauf der Reaktion intensiv rotgelb wurde. Nach 24stündigem Kochen wurde die ätherische Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit vom Rückstande abfiltriert und der Äther sorgfältig abdestilliert. Es hinterblieb eine rotgelbe Flüssigkeit.

Von dieser wurde ein Teil zur Analyse weggenommen, während der Rest unter möglichst niederem Drucke überdestilliert wurde. Es ging bei einem Drucke von 26 mm und 108° C eine gelbe Flüssigkeit über, welche in ihrem Verhalten, wie auch hinsichtlich ihres Siedepunktes vollkommen dem Orthovanadinsäureäthylester glich.

Analyse des nicht destillierten Produktes:

Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1837 g	0,2404 g	0,1250 g	35,69 %	7,61 %

Analyse des destillierten Produktes:

Vanadinbestimmung: ($KMnO_4$ Lösung: 1 ccm = 0,0079405 g V_2O_5)

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	=	% V_2O_5
0,3773 g	21,30 ccm		44,83 %

Verbrennung:

Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
0,1793 g	0,2350 g	0,1196 g	35,75 %	7,46 %

Zusammensetzung:	V_2O_5	% C	% H
Der nicht destillierten Flüssigkeit:	—	35,69	7,61
Des Destillates:	44,83	35,75	7,46
berechnet für $(C_2H_5)_3VO_4$:	45,03	35,62	7,48

Bei der Einwirkung von Äthylbromid auf Silberpyrovanadat hat sich also lediglich Orthovanadinsäureäthylester gebildet.

Trivanadinsäureäthylester $(C_2H_5)_3V_3O_9$

(Metavanadinsäureäthylester).

Darstellung: amorphes, durch Rösten von Ammoniumvanadat erhaltenes reines Vanadinpentoxyd wird mit absolutem Alkohol (etwa 10 g V_2O_5 auf je 400 g Alkohol) vier bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die warme, durch Filtrieren von dem ungelösten V_2O_5 befreite Lösung wird sodann entweder im evakuierten Exsiccator eingedunstet bis sich der Ester in genügender Menge abgeschieden hat oder durch direktes Abdestillieren des Alkohols konzentriert. Im letzteren Falle kühlt man sodann den heissen Alkohol rasch mit Eiswasser ab, wobei sich aus der anfangs übersättigten Lösung beim Reiben der Wandung mit einem Glasstabe der Ester schnell abscheidet. Derselbe wird hierauf rasch abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen und im evakuierten Exsiccator getrocknet.

Eine weitere Darstellungsmethode wird beim Orthovanadinsäureäthylester angegeben sowie beim Chlororthovanadinsäureäthylester (siehe diese).

Der frisch dargestellte Trivanadinsäureäthylester ist ein hellgelbes feines Pulver, das sich auch bei Ausschluss von feuchter Luft (z. B. im zugeschmolzenen, mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Glasrohr) rasch zersetzt; es färbt sich dabei grün und entwickelt Azetaldehyd. Bei der Einwirkung von Wasserdampf, noch rascher mit Wasser selbst, wird es rot, indem es in Hexavanadinsäureäthylester und schliesslich in Vanadinsäure übergeht. Beim Erhitzen zersetzt sich der Ester, ohne zu schmelzen; unter Entwicklung von Azetaldehyd färbt er sich dabei zuerst grün, dann schwarz und schliesslich hinterbleibt reines geschmolzenes Vanadinpentoxyd. In organischen Lösungsmitteln ist er mehr oder weniger löslich, am leichtesten in Alkoholen und in Phenol; in letzterem mit tiefroter Farbe.

Wegen seiner grossen Zersetzlichkeit ist es sehr schwer, den Trivanadinsäureäthylester in analysenreiner Form zu erhalten. Da die alkoholische Lösung, aus welcher er erhalten wird, notwendigerweise stets wasserhaltig ist, ist eine Beimengung von Hexavanadinsäureestern kaum

zu vermeiden. Die Resultate der zahlreichen, mit stets frisch dargestellten Estern ausgeführten Analysen sind deshalb starken Schwankungen unterworfen und je nach dem Grade der Zersetzung nähern sich die gefundenen Werte den für den Trivanadinsäure- oder den für den Hexavanadinsäureäthylester berechneten. Am verhältnismässig günstigsten sind die Resultate der Vanadinbestimmungen, da sich diese bedeutend rascher als die Verbrennungen ausführen lassen.

Analyse.

Vanadinbestimmungen: Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass der Ester durch Erhitzen an der Luft in Vanadinpentoxyd übergeführt und dieses sodann zur Wägung gebracht wurde.

		Abgewogen	g V_2O_5	% V_2O_5
I.	Bestimmung:	0,0613 g	0,0434 g	70,80%
II.	„	0,1907 g	0,1346 g	70,59%
III.	„	0,0863 g	0,0609 g	70,57%
IV.	„	0,3610 g	0,2591 g	71,77%
V.	„	0,0954 g	0,0666 g	69,81%
VI.	„	0,1385 g	0,0997 g	71,99%
VII.	„	0,2041 g	0,1455 g	71,29%
VIII.	„	0,2400 g	0,1688 g	70,34%
IX.	„	0,2356 g	0,1673 g	71,01%

Verbrennungen:

	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
I.	0,1747 g	0,1244 g	0,0585 g	19,42	3,75
II.	0,1550 g	0,1087 g	0,0583 g	19,13	4,21
III.	0,0976 g	0,0668 g	0,0428 g	18,67	4,90
IV.	0,1831 g	0,1247 g	0,0908 g	18,57	5,55
V.	0,1994 g	0,1229 g	0,0702 g	16,81	3,94
VI.	0,1784 g	0,1080 g	0,0681 g	16,51	4,27
VII.	0,2163 g	0,1288 g	0,0732 g	16,24	3,79
VIII.	0,2675 g	0,1303 g	0,0881 g	13,28	3,68
IX.	0,1484 g	0,0714 g	0,0424 g	13,13	3,20.

Molekulargewichtsbestimmung:

Phenolmenge:	Estermenge:	Depression:	Molekulargewicht:
21,05 g	0,1129 g	0,95°	406,5
21,72 g	0,1060 g	0,84°	418,3
28,35 g	0,1254 g	0,79°	403,3
	Eine weitere Bestimmung ergab:		411,1
	Berechnet für $(C_2H_5)_3V_3O_9$		384,12.

Vergleich der Analysenresultate:

	Berechnet für		
	$(C_2H_5)_3V_3O_9$;	$(C_2H_5)_4V_6O_{17} \cdot 4\,H_2O$;	$(C_2H_5)_3HV_6O_{17} \cdot 4\,H_2O$
% V_2O_5	71,08	71,26	73,98
% C	18,74	12,53	9,75
% H	3,93	3,68	3,27
% O	6,25	12,53	13,00
	100,00	100,00	100,00

Gefunden:

	I.	II.[1])	III.	IV.	V.	VI.[2])	VII.	VIII.	IX.	X.[3])
% V_2O_5	70,80;	70,59;	70,57;	71,77;	69,81;	71,99;	71,29;	70,34;	71,01;	73,75
% C	19,42;	19,13;	18,67;	18,75;	16,81;	16,51;	16,24;	13,28;	13,13;	10,11
% H	3,75;	4,21;	4,90;	5,55;	3,94;	4,27;	3,79;	3,68;	3,20;	3,18

Trivanadinsäurepropylester $(C_3H_7)_3V_3O_9$

(Metavanadinsäurepropylester)

Die durch Kochen von n. Propylalkohol mit Vanadinpentoxyd erhaltene, filtrierte Lösung wird zunächst durch Abdestillieren eines grossen Teiles des Propylalkohols konzentriert und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheidet sich der Ester als hellgelbes Pulver ab. Er ist ebenso leicht zersetzlich, wie der Trivanadinsäureäthylester und wie dieser nur schwierig im reinen Zustande zu erhalten.

Es war nicht möglich, in analoger Weise, wie beim entsprechenden Äthylester, einen Trivanadinsäurepropylester dadurch zu erhalten, dass man den Orthoester mit wasserhaltigem Alkohol versetzt Es scheidet sich dabei wohl ebenfalls ein hellgelbes Pulver ab; dieses wird jedoch sofort weiter verseift, wobei schliesslich eine Gallerte von Vanadinsäure entsteht. Ein analysierbares Produkt konnte auf diesem Wege in keinem Falle erhalten werden.

Die Lösung von Vanadinpentoxyd in Propylalkohol unterliegt im Gegensatze zur entsprechenden äthylalkoholischen Lösung einer allmählichen Zersetzung unter Abscheidung grüner Flocken. Sie enthält durchschnittlich 2 bis 2,5 % V_2O_5.

Analyse:

Vanadinbestimmung: Ausgeführt wie beim entsprechenden Äthylester.

Abgewogen	erhalten V_2O_5 Menge	$=$ % V_2O_5
0,0936 g	0,0622 g	66,40 %
0,0601 g	0,0389 g	64,73 %
0,0942 g	0,0581 g	61,68 %
0,0655 g	0,0438 g	66,87 %

[1]) Aus $(C_2H_5)_3VO_4$ dargestellt.

[2]) Aus $(C_2H_5)_2VO_3Cl$ dargestellt.

[3]) Dargestellt von W. Prandtl (Gmelin-Kraut III. 2, 91).

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,1032 g	0,0874 g	0,0465 g	23,10	5,04
	0,0917 g	0,0789 g	0,0371 g	23,47	4,54

	$(C_3H_7)_3V_3O_9$	%				
1½ V_2O_5	273,0	64,06	66,40;	66,87;	64,73;	61,68
9 C	108,0	25,34	23,10;	23,47;		
21 H	21,16	4,97	5,04;	4,54;		
1½ O	24,00	5,63	—			
$(C_3H_7)_3V_3O_9$	426,16					

Trivanadinsäure-iso-amylester $(C_5H_{11})_3V_3O_9$.

(Metavanadinsäure-iso-amylester)

Man kocht eine entsprechende Menge Vanadinpentoxyd mit Isoamylalkohol am Rückflusskühler mehrere Stunden oder solange, bis das ungelöst gebliebene Vanadinpentoxyd eine dunklere Farbe anzunehmen beginnt. Zu langes Kochen ist zu vermeiden, da hiebei ein Teil des Vanadinpentoxydes reduziert wird und sich unter Umständen niederes schwarzes Vanadinoxyd bildet. Die heisse, farblose Lösung (in der Kälte ist dieselbe rot) wird durch Filtration von dem ungelösten V_2O_5 befreit und sodann durch Abdestillieren eines Teiles des Amylalkohols konzentriert.

Hierauf lässt man die Lösung erkalten und setzt zu derselben gewöhnlichen Äther, wobei sich der Ester nach einiger Zeit als hellgelbes Pulver abscheidet. Dieses wird sodann rasch abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Exsiccator zur völligen Trockne gebracht.

(Über die Bildung des Esters aus dem Orthoester siehe diesen.)

Analyse:

Vanadinbestimmung:	Abgewogen	V_2O_5	% V_2O_5
	0,0722 g	0,0422 g	59,00 %
	0,2071 g	0,1100 g	53,12 %
	0,1510 g	0,1011 g	66,95 %
	0,0582 g	0,0363 g	62,39 %

Verbrennung:	Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
	0,1972 g	0,2422 g	0,1027 g	33,50 %	5,83 %

	$(C_5H_{11})_3V_3O_9$	%	Gefunden			
1½ V_2O_5	273,00	53,50	59,00	53,12	66,95	62,39
15 C	180,00	35,28	33,50			
33 H	33,25	6,52	5,83			
1½ O	24,00	4,70				
$(C_5H_{11})_3V_3O_9$	510,25					

Der Ester stellt ein hellgelbes Pulver dar, welches an der Luft bald grün wird und mit Wasser oder in feuchter Luft sofort eine rote Farbe annimmt.

Die isoamylalkoholische Vanadinpentoxydlösung zersetzt sich schon nach kürzerer Zeit. Es scheiden sich dabei grüne Flocken ab unter Oxydation des Alkohols. Das Vanadinpentoxyd löst sich im Amylalkohol bedeutend leichter als in Methyl- Äthyl- und Propylalkohol. Versetzt man eine derartige konzentrierte Lösung mit Wasser, so erstarrt sie zu einer roten Gallerte. Beim Erhitzen wird die Lösung wie die äthylalkoholische Lösung, zwischen 60 und 70° farblos.

Chlororthovanadinsäurediäthylester $VOCl(OC_2H_5)_2$.

35 g Vanadinoxytrichlorid werden in etwa 150 ccm reinem Benzol gelöst und zu einer Suspension von 30 g Natriumäthylat in 300 ccm Benzol gefügt. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich ein Gemenge von Natriumchlorid, wenig Natriumvanadat und grünem Vanadylvanadat aus, von welchem abfiltriert wird. Nun wird das Filtrat durch Abdestillieren des Benzols unter schwach vermindertem Drucke konzentriert und schliesslich bei stark vermindertem Drucke der Ester überdestilliert. Der Ester muss zur Reinigung noch ein bis zweimal im Vakuum fraktioniert werden, da er im anderen Falle leicht durch Salzsäure verunreinigt ist. Derselbe stellt eine tiefrote Flüssigkeit dar, welche unter einem Drucke von 33 mm bei 103° C konstant siedet und das spezif. Gewicht 1,366 bei 15° C besitzt. Am Licht färbt er sich nach und nach unter Zersetzung dunkel. Durch Wasser wird er glatt verseift unter Abscheidung von Vanadinsäure. In absolutem Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er klar löslich; mit 96%igem Alkohol scheidet er ein hellgelbes Pulver ab, welches kein Chlor mehr enthält und sich auf Grund nachstehender Analyse als Trivanadinsäureäthylester erwies:

Vanadinbestimmung: Abgewog.: 0,1385 g; V_2O_5: 0,0997 g — **71,99% V_2O_5**

Verbrennung:

Abgew. 0,1784 g; CO_2: 0,1080 g; H_2O: 0,0681 g; — **16,51% C; 4,27% H.**

Berechnet für die Formel $(C_2H_5)_3V_3O_9$ 18,74% C; 3,93% H; 71,08% V_2O_5

Erhitzt man den Ester für sich, so beginnt er sich bei 100° C allmählich dunkelgrün zu färben und scheidet sodann bei noch höherer Temperatur unter weiterer Zersetzung schwarze niedere Vanadinoxyde ab, wobei gasförmige Salzsäure entweicht.

Analyse:

Vanadin- und Chlorbestimmung:

Hiezu wurde der Ester in einem Kölbchen abgewogen, mit einer geringen Menge verdünnter H_2SO_4 verseift, sodann mit reinem Zink reduziert. Hierauf wurde das Chlor mit $AgNO_3$ nach Zusatz von viel verdünnter HNO_3 ausgefällt und als $AgCl$ zur Wägung gebracht. Das Filtrat wurde mit conc. H_2SO_4 zur Trockne eingedampft, mit $KMnO_4$ oxydiert, sodann mit H_2SO_4 aufgenommen, mit SO_2 reduziert und schliesslich das Vanadin mit einer $KMnO_4$ Lösung von bestimmtem Gehalte titriert.

(Titer der $KMnO_4$: 1 ccm = 0,0079405 g V_2O_5)

Bestimmung	Abgewog.	AgCl	Verbrauch an $KMnO_4$	% Cl	% V
1. „	0,9414 g	0,7464 g	55,40 ccm	19,60%	26,24%
2. „	0,7604 g	0,5706 g	44,90 ccm	18,56%	26,32%
3. „	0,7055 g	0,5367 g	41,00 ccm	18,92%	26,07%

Verbrennung:

Bestimmung	Abgewog.	CO_2	H_2O	% C	% H
1. „	0,4393 g	0,3918 g	0,2009 g	24,33%	5,11%
2. „	0,2199 g	0,1991 g	0,1045 g	24,69%	5,32%
3. „	0,4592 g	0,4183 g	0,2134 g	24,84%	5,20%

Molekulargewichtsbestimmung:

Benzolmenge	Estermenge	Depression	Molekulargew.
18,729 g	0,7893 g	1,08°	199,00
Für die Formel $(C_2H_5)_2VO_3Cl$ wurde berechnet:			192,73

Bestimmung des spez. Gewichtes: (analysiert unter 2)

Temperatur 15° C Pyknometer mit Ester: 20,7504 mit H_2O: 17,5243 15° C

leer: 8,7083 leer: 8,7083

12,0421 8,8160

Spez. Gew. $\frac{12,0421}{8,8160} = \mathbf{1,3659}$

	$VOCl(OC_2H_5)_2$	%	Gefunden		
V	51,0	26,50	26,24	26,32	26,07
4 C	48,0	24,93	24,33	24,69	24,84
10 H	10,08	5,23	5,11	5,35	5,20
Cl	35,45	18,41	19,60	18,56	18,92.
3 O	48,00	24,93			
$VO_3Cl(C_2H_5)_2$	192,53.		Molekulargewicht gefunden 199,00.		

Dichlororthovanadinsäureäthylester $VOCl_2(OC_2H_5)$.

Darstellung: Man versetzt eine Suspension von 8 g Natriumäthylat in 100 ccm Benzol mit einer Lösung von 17 g Vanadinoxytrichlorid in 100 ccm Benzol. Das Gemisch erwärmt sich und scheidet NaCl und geringe Mengen von Zersetzungsprodukten des Vanadinoxytrichlorid ab. Es wird sodann von diesen durch Filtration befreit, das überschüssige Benzol abdestilliert und schliesslich der entstandene Ester im Vakuum einer sorgfältigen Fraktion unterworfen. Der bei konstanter Temperatur und konstantem Druck übergehende Anteil besitzt die Formel $(C_2H_5)Cl_2VO_2$.

Analyse:

Vanadin und Chlorbestimmung: (ausgeführt wie beim Monochlorester) (Titer der $KMnO_4$ Lösung: 1 ccm = 0,0079405 V_2O_5)

Abgewogen:	AgCl	Verbrauch an $KMnO_4$	% Cl	% V
1,2804 g	1,9739 g	77,7 ccm	38,12%	27,05%

Verbrennung:

Abgewogen:	CO_2	H_2O	% C	% H
0,4737 g	0,2372 g	0,1238 g	13,66%	2,93%

$VOCl_2(OC_2H_5)$		%	Gefunden
V	51,00;	27,88	27,05%
2 C	24,00;	13,12	13,66%
5 H	5,04;	2,75	2,93%
2 Cl	70,90;	38,76	38,12%
2 O	32,00;	17,49	—
$VOCl_2(OC_2H_5)$	182,94.	100,00	

Eigenschaften.

Der Ester stellt eine rote Flüssigkeit dar, welche unter einem Drucke von 49,5 mm bei 102° C siedet. Er wird am Lichte bald dunkel gefärbt.

Bei einem weiteren Versuche, bei welchem auf 17 g Vanadinoxytrichlorid in 100 ccm Benzol 30 g Natriumäthylat in 150 ccm Benzol angewandt und das Reaktionsgemisch 15 Minuten im Sieden erhalten wurde, bildete sich trotz des Überschusses an Äthylat kein chlorfreier Ester. Unter 39 mm Druck destillierte bei 116—118° eine rote Flüssigkeit über, welche ungefähr die Zusammensetzung des Monochlororthovanadinsäureäthylesters hatte.

Gefunden 24,81% V; 28,31% C; 5,61% H; 16,39% Cl.

Vanadinpentoxyd und Methylalkohol.

V_2O_5 löst sich beim Kochen am Rückflusskühler in Methylalkohol. Die Lösung ist gelbrot und enthält in 100 g durchschnittlich 0,4 g V_2O_5. Sie kann durch Erhitzen bei gewöhnlichem Drucke nicht entfärbt werden, wohl aber wird sie bei 60 70° C hellgelb, wenn man sie im Einschlussrohre also unter erhöhtem Drucke erhitzt. Beim Erkalten wird sie dann wieder rot.

Die Versuche, einen Trivanadinsäuremethylester zu erhalten, waren ohne Ergebnis; ebenso konnte kein Orthovanadinsäureester isoliert werden. Doch scheint besonders letzterer in der Lösung wohl zu existieren. Dies kann man daraus schliessen, dass beim Erhitzen der roten Lösung, sobald die Konzentration genügend hoch ist, nachweisbare Mengen Vanadin mit dem überdestillierenden Methylalkohol übergehen, eine Flüchtigkeit, welche durch Vakuumdestillation noch bedeutend gesteigert werden kann. Destilliert man nämlich den Methylalkohol aus einer derartigen Lösung bei vermindertem Drucke ab, so ist anfangs kein Vanadin im Destillate nachzuweisen; gegen Schluss aber, wenn die Konzentration offenbar ihr Maximum erreicht hat, geht bei einem Drucke von 35 mm und einer Temperatur von 27 30° C ein hellgelb bis rotgelb gefärbtes Destillat über. Der grösste Teil aber des vorher in Lösung gewesenen Vanadins bleibt als schwarzes Zersetzungsprodukt mit Kohle vermengt in dem Fraktionierkolben zurück.

Ein bemerkenswertes Steigen der Temperatur während des Verlaufes der Destillation, wie es doch bei der Destillation eines entsprechenden Methylesters beobachtet werden müsste, konnte nicht wahrgenommen werden. Das gelbe Destillat erwies sich als Vanadin haltiger Methylalkohol.

Vanadinpentoxyd und Benzylalkohol.

Das Vanadinpentoxyd löst sich in Benzylalkohol beim Kochen unter vermindertem Drucke am Rückflusskühler zu einer gelben Flüssigkeit, welche in der Hitze farblos wird. Bei der Herstellung der Lösung muss eine Steigerung der Temperatur über 100° C. vermieden werden, da sonst der Alkohol von dem V_2O_5 leicht oxydiert wird.

Vanadinpentoxyd und Glyzerin.

V_2O_5 löst sich in Glyzerin mit gelber Farbe. Längeres anhaltendes Kochen ist hiebei wegen der oxydierenden Wirkung des V_2O_5 zu vermeiden.

Anilinhexavanadat

von der Formel $(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 2\ H_2O$.

Darstellung: 14 g rotes, amorphes Vanadinpentoxyd werden mit einer Lösung von 6 g Natriumhydroxyd in 100 g Wasser versetzt, und nachdem sich das Pentoxyd unter eventuellem Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd klar gelöst hat, in der Siedehitze tropfenweise noch so viel Lauge zur Lösung gefügt, dass letztere nahezu farblos ist.

Das so erhaltene gelöste Natriumvanadat wird einer (nötigenfalls mit einigen Tropfen Anilin versetzten) Lösung von 20 g salzsaurem Anilin in 100 g Wasser zugesetzt. Die Mischung wird hierauf rasch umgerührt und von der entstandenen schwarzgelben Masse durch Absaugen auf einer Nutsche befreit. Die auf der Nutsche verbleibende Masse wird sodann noch mit etwas warmem Wasser nachgewaschen, da sie stets noch unzersetztes Anilinvanadat enthält.

Das Filtrat ist anfangs meist trüb, klärt sich aber dann, besonders beim Kühlen mit Eis, rasch unter Bildung von rotbraunen Krystallen. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Abdunsten der Lösung im evakuierten Exsiccator noch weitere Krystalle gewinnen.

Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt auf dem Tonteller getrocknet und hierauf aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt cirka 40 50 % der Theorie. Aus der auf dem Filter verbleibenden Masse lässt sich nur mehr wenig Vanadat gewinnen; da sich jeder Auszug derselben viel rascher unter Zersetzung grün färbt als das erste Filtrat, welches übrigens ebenfalls sogar im Exsiccator einer allmählichen Zersetzung unterworfen ist, während die beim Umkrystallisieren erhaltene Mutterlauge im Exsiccator lange haltbar ist.

Die Lösung ist im unzersetzten Zustande hellgelb bis dunkelgelb oder rotbraun, je nach der Menge der gelösten Substanz.

Analyse:

Vanadinbestimmung: Das durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigte Salz wurde in einem Platintiegel durch Erhitzen in V_2O_5 übergeführt, und dieses sodann zur Wägung gebracht:

Abgewogen	V_2O_5	% V_2O_5
0,2592 g	0,1437 g	55,44 %
6,1580 g	0,0870 g	55,06 %
0,1597 g (Krystalle!)	0,0910 g	56,98 %

N Bestimmung:

Abgewog.	ccm N	Barom. St.	Temperatur	% N
0,2380 g	11,0 ccm	720,0 mm	17 ° C	5,20 %
0,1994 g	11,1 ccm	722,0 mm	16 ° C	6,23 %
0,1841 g	10,0 ccm	716,0 mm	16 ° C	6,05 %
0,3115 g	16,0 ccm	721,5 mm	16,5 ° C	5,72 %
0,1601 g	8,4 ccm	714,0 mm	19,5 ° C	5,75 %

C u. H Bestimmung:

Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H	
0,1613 g	0,1992 g	0,0549 g	31,45%	3,81%	(Krystalle!)
0,1243 g	0,1316 g	0,0413 g	28,87%	3,72%	
0,1846 g	0,1910 g	0,0611 g	28,22%	3,70%	

$(C_6H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 2\,H_2O$.

		%	Gefunden				
3 V_2O_5	546,00	51,14	55,44	55,06	56,98		
24 C	288,00	29,08	28,22	28,87	31,45		
4 N	56,04	5,66	6,23	5,72	5,20	6,05	5,75
36 H	36,27	3,66	3,70	3,72	3,81		
4 O	64,00	6,46					
$(C_2H_5NH_3)_4V_6O_{17} \cdot 2\,H_2O$	990,31	100,00					

Eigenschaften: Die Krystalle bilden rotbraune, glänzende Prismen, welche an der Luft leicht verwittern und in Wasser verhältnismässig leicht löslich sind. Die Lösung erleidet erst beim längeren Kochen eine Zersetzung. Beim Lagern im evakuierten Exsiccator über H_2SO_4 verliert das Vanadat zuerst sein Krystallwasser und geht sodann unter teilweiser Zersetzung in ein gelbgrünes Pulver über. Im geschlossenen Glase ist das Salz unzersetzt haltbar. Die Zersetzung seiner wässrigen Lösung erfolgt in der Weise, dass sich die Lösung unter Abscheidung von freiem Anilin zuerst trübt und dieses sodann durch das fünfwertige Vanadin oxydiert wird.

Das Anilinhexavanadat ist unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther usw.; in Phenol löst es sich in der Wärme in geringer Menge mit hellgelber Farbe. Erhitzt man die feingepulverte Substanz, so tritt bei ca. 70° allmählig unter Dunkelfärbung Zersetzung ein.

Ätheradditionsprodukt von $VOCl_2$.

$VOCl_2 \cdot 2\,(C_2H_5)_2O \cdot 2\,H_2O$.

Bei den Versuchen, eine organische Vanadinverbindung mit Hilfe der Fittig'schen Synthese aus VCl_4 und BrC_6H_5 sowie Na zu erhalten, wurde die Bildung eines blauen schön krystallisierenden Körpers beobachtet, welcher ungemein zersetzlich ist und sich als ein Ätheradditionsprodukt des $VOCl_2$ erwies.

Bildung: 25 g Brombenzol 10 g VCl_4 und 10 g Na sowie 10 g reines Benzol werden in einem Einschlussrohr 12 Stunden auf circa 250°—300° erhitzt. Der Inhalt ist sodann fest und wird von dem nicht angegriffenen Natrium befreit. Nun wird die feste Masse in einem Extraktionsapparat

mit Benzol erschöpfend extrahiert, um die bei der Reaktion entstandenen Benzolsubstitutionsprodukte hinwegzuschaffen. Ist dies geschehen, so wird die Masse an der Luft auf Tontellern vollkommen getrocknet und nunmehr abermals jedoch mit Äther extrahiert. Dieser färbt sich hiebei tiefblau und lässt beim Eindunsten im Exsiccator schöne tiefblaue Nadeln auskrystallisieren. Vor dem Trocknen reagiert der Äther mit der festen Substanz nicht.

Analyse:

Da der Körper an der Luft nur ganz kurze Zeit beständig ist, so ist natürlich das Analysenergebnis grösseren Schwankungen unterworfen.

Cl Bestimmung:

Abgewogen	Ag Cl	% Cl
0,2307 g	0,2190 g	23,47 %
0,2026 g	0,1957 g	23,22 %
0,4273 g	0,3647 g	21,11 %
0,2143 g	0,1898 g	21,90 %

Vanadinbestimmung:

Abgewogen	Verbrauch an $KMnO_4$	% V
0,2572 g	9,0 ccm	15,79

(Titer der $KMnO_4$-Lösung : 1 ccm = 0,00806 g V_2O_5)

Abgewogen	V_2O_5	% V
0,2842 g	0,0714 g	14,11
0,2222 g	0,0578 g	14,61

Verbrennung:

Abgewogen	CO_2	H_2O	% C	% H
0,4055 g	0,5019 g	0,2729 g	33,89 %	7,52 %
0,4898 g	0,5265 g	0,3000 g	29,32 %	6,85 %
0,2935 g	0,3348 g	0,1921 g	31,10 %	7,32 %
0,2574 g	0,2810 g	0,1728 g	29,77 %	7,51 %

	$VOCl_2 \cdot 2 (C_2H_5)_2O \cdot 2 H_2O$.	%	Gefunden			
V	51,00	15,83	15,79	14,11	14,61	
2 Cl	70,90	22,01	21,90	23,22	21,11	23,47
8 C	96,00	29,81	29,77	33,89	29,22	31,10
24 H	24,18	7,51	7,51	7,52	6,85	7,32
5 O	80,00	24,80				
$VOCl_2 \cdot 2 (C_2H_5)_2O \cdot 2 H_2O$	322,08	100,00				

Eigenschaften. Der Körper krystallisiert in blauen äusserst luftempfindlichen Nadeln und ist unbegrenzt nur in Ätherdampf haltbar. Beim Erhitzen tritt zwischen 70° und 80° C Zersetzung ein; hiebei entweicht zuerst Äther, welcher in einem mit Eis gekühlten Kugelrohre kondensiert und sodann indentifiziert werden konnte, sodann Wasser und schliesslich Salzsäure. Der schwarze geglühte Rückstand gibt nach dem Aufnehmen mit HNO_3 keine Reaktion auf Chlor mehr; es ist demnach sämtliches Chlor beim Erhitzen flüchtig. Durch Wasser wird der Körper zersetzt, wobei IV wertiges Vanadin in Lösung geht und sich eine grünliche Substanz abscheidet. In Säuren erfolgt glatte Lösung.

Beim Lagern über Schwefelsäure im evakuiertem Exsiccator verliert die Substanz zunächst Krystallwasser und Krystalläther ausserdem scheint etwas Chlor flüchtig zu gehen.

Gewichtsverlust:	berechnet	gefunden
für $2\,(C_2H_5)_2O \cdot 2\,H_2O$:	57,15 %	59,91 %

Curriculum vitae.

Ich, Ludwig Conrad Hess, bin geboren am 10. August 1882 zu Mallersdorf als der Sohn des nunmehrigen Regierungsrates Ludwig Hess. Meine Konfession ist katholisch.

Nach Besuch der Volksschule studierte ich sechs Jahre an dem humanistischen Gymnasium zu Landshut und praktizierte nach Erlangung des Reifezeugnisses für das Einjährig-freiwillige 3 Jahre in der Skt. Martins-Apotheke dortselbst. Im Herbste 1905 bestand ich in Landshut das pharmazeutische Vorexamen und studierte sodann an der technischen Hochschule zu München 2 Semester Chemie, hierauf an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München 4 Semester Pharmazie.

Im Herbste 1908 legte ich daselbst das pharmazeutische Staatsexamen ab und wurde hierauf Unterrichtsassistent am chemischen Laboratorium des Staates zu München. Während dieser Zeit bestand ich das Chemiker-Verbandsexamen. Sodann widmete ich mich der Nahrungsmittelchemie und bestand im März 1911 das nahrungsmittelchemische Staatsexamen.

Seit dieser Zeit bin ich Assistent am chemischen Laboratorium des Staates und habe unterdessen vorliegende Dissertation vollendet.

Weltformat IX.